

prof. dr hab. inż. Marian Nowak  
Instytut Fizyki – CND Politechniki Śląskiej  
Adres prywatny:  
40-145 Katowice  
ul. Józefowska 38 d  
e-mail: Marian.Nowak@polsl.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgra inż. Krzysztofa Murawskiego**  
**p.t. „Właściwości antymonkowych struktur półprzewodnikowych**  
 **$A_{III}B_V$  dla detektorów podczerwieni”**

Trudno przecenić znaczenie prac naukowo-badawczych nad materiałami  $A_{III}B_V$ , które mogą znaleźć zastosowania w produkcji zaawansowanych detektorów promieniowania podczerwonego pracujących bez chłodzenia kriogenicznego. Detektory takie znajdują liczne zastosowania w przemyśle, medycynie, wojsku, astronautyce oraz w badaniach naukowych. O ile literatura poświęcona materiałom  $A_{III}B_V$  jest już dość bogata, to jednak wiele zagadnień z nimi związanych pozostaje jeszcze ciągle przedmiotem prac badawczych: zarówno o charakterze technologicznym jak i naukowym. Postęp w nanotechnologii stwarza możliwość tworzenia produktów odpowiednich dla konkretnych zastosowań poprzez istotną modyfikację fizyko-chemicznych właściwości materiałów drogą kontroli rozmiarów w nanoskali.

Tym zagadnieniom poświęcona jest rozprawa doktorska mgra inż. Krzysztofa Murawskiego wykonana pod kierunkiem promotora: płk. dra hab. inż. Piotra Martyniuka, prof. Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Praca ta ma charakter zarówno eksperymentalny jak i polegała na symulacjach numerycznych przeprowadzonych na platformie obliczeniowej APSYS dla próbnej struktury detekcyjnej InAs/InAsSb. Przedmiotem badań eksperymentalnych były antymonkowe struktury półprzewodnikowe  $A_{III}B_V$  osadzone na podłożach GaAs.

Doktorant postawił następującą podstawową tezę w swojej pracy:

„W celu właściwego określenia właściwości optycznych materiałów stosowanych w detekcji promieniowania podczerwonego nie można bazować na jednej metodzie badawczej lecz należy zastosować kilka różnych metod charakteryzacji popartych dodatkowymi symulacjami numerycznymi”.

Rozprawa doktorska licząca 91 stron składa się z 8. rozdziałów. Poprzedzona jest ona streszczeniem w języku angielskim, wyjaśnieniem użytych akronimów oraz spisem treści. W

pierwszym rozdziale stanowiącym wprowadzeniu, Doktorant zwięźle przedstawił dziedzinę, której dotyczy jego praca oraz główny jej cel i wspomnianą powyżej podstawową tezę rozprawy. Zwrócił uwagę, iż określenie właściwości optycznych materiału wykorzystywanego jako obszar aktywny detektora podczerwieni i pozostałych warstw składowych detektora jest nieodzownym elementem procesu projektowania przyrządu oraz weryfikacji jego parametrów detekcyjnych. Fakt zajęcia się strukturami wytwarzanymi na podłożach GaAs, zamiast znacznie częściej stosowanych i badanych struktur na bazie GaSb, Doktorant uzasadnił zarówno skromniejszą literaturą poświęconą temu tematowi jak niższą ceną podłoż GaAs oraz możliwością formowania soczewek immersyjnych zwiększających wykrywalność gotowych przyrządów. Tak więc istotne są zarówno względy naukowe jak i aplikacyjne podjęcia tematu pracy przez mgra inż. Krzysztofa Murawskiego.

Rozdział zatytułowany Wprowadzenie zawiera również syntetyczne podsumowanie efektów osiągniętych w tej pracy, czemu poświęcę dalszą część recenzji.

W drugim rozdziale swojej dysertacji Doktorant przedstawił bardzo skrótowy przegląd literatury obejmujący problematykę detekcji podczerwieni (15 stron, 5 rysunków oraz 35 odnośników do literatury). Przegląd ten z natury rzeczy jest bardzo skrótowy jednak zawiera opis najistotniejszych zagadnień, takich jak podstawy detekcji i podstawowe typy detektorów podczerwieni ze szczególnym uwypukleniem detektorów fotonowych z koncentratorami optycznymi, charakterystykę wykorzystywanych materiałów (HgCdTe, InSb, InAs, InGaAs, InAsSb, oraz struktur ze studniami kwantowymi GaAs/AlGaAs).

Rozdział trzeci (12 stron, 9 rysunków oraz 5 odnośników do literatury – przy czym bibliografia zawiera jedynie 4 pozycje) Autor poświęcił opisowi wykorzystywanych na potrzeby pracy stanowisk badawczych: 1) do pomiarów fotoluminescencji oraz widma absorpcji, 2) do badania widm ramanowskich, 3) do pomiarów wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (HRXRD). Przy tym Doktorant podkreślił swoją pracę nad budową i uruchomieniem stanowiska do pomiaru fotoluminescencji i absorbancji w zakresie temperatur próbek od 20 K do 300 K.

Rozdział czwarty dysertacji (9 stron, 6 rysunków, 1 tabela oraz 25 odnośników do literatury) zawiera wyniki badań warstw epitaksjalnych InAs na podłożu GaAs za pomocą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej, fotoluminescencji i absorbancji różnicowej. Przedstawiono wyniki uzyskane dla warstw InAs typu p domieszkowanych berylem oraz warstw InAs typu n domieszkowanych krzemem. Próbkę do badań wytworzono metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) na niedopasowanych sieciowo podłożach GaAs (001) wykorzystując urządzenie RIBER Compact 21-DZ w laboratorium WAT-VIGO.

Istotnym rezultatem przeprowadzonych badań jest wyznaczenie temperaturowej zależności (od 20 K do 300 K) przerwy energetycznej dla warstwy InAs domieszkowanej berylem (o poziomie zdomieszkowania  $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Przy tym Doktorant porównał swoje wyniki z danymi literaturowymi i krytycznie przedyskutował je w oparciu o znane modele teoretyczne.

Epitaksjalne warstwy InAs typu n posiadały koncentracje elektronów od  $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  do  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Doktorant wyznaczył wpływ poziomu zdomieszkowania na intensywność fotoluminescencji w funkcji energii w temperaturze 20 K. Wyznaczył również wpływ temperatury (w zakresie temperatur od 20 K do 100 K) na widmową zależność intensywności fotoluminescencji próbki o koncentracji elektronów  $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Najobszerniejszy rozdział piąty dysertacji (25 stron, 23 rysunki, 2 tabele oraz 35 odnośników do literatury) zawiera wyniki badań warstw  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  na podłożu GaAs. Badane warstwy miały grubość kilku mikrometrów i różniły się składami molowymi w zakresie  $x_{\text{Sb}}$  od 0 do 0.85. Osadzono je na niedopasowanych sieciowo podłożach GaAs (001) wykorzystując urządzenie RIBER Compact 21-DZ w laboratorium WAT-VIGO. W celu zmniejszenia odkształceń związanych z niedopasowaniem sieci między GaAs i  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  stosowano warstwy buforowe InAs lub AlInSb o grubościach  $\sim 2\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$ . Przeprowadzone badania jakości krystalograficznej oraz składu molowego warstw  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  metodą HRXRD oraz spektroskopii ramanowskiej wykazały różnice naprężeń w warstwach o różnym składzie molowym. Doktorant wyznaczył relaksację naprężeń  $\sim 99 \%$ . Należy podkreślić, iż Doktorant uzyskał bardzo dobrą korelację ( $R^2=0.988$ ) pomiędzy wartościami składu molowego uzyskanymi za pomocą HRXRD oraz spektroskopii ramanowskiej. W pracy wyznaczono i porównano z danymi literaturowymi położenie pasm LO i TO dla InAs oraz energie pasma LO dla InSb jako funkcje składu  $x_{\text{Sb}}$  od 0 do 0.5. Wyznaczono również przesunięcie Ramana pików dla próbek  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  o składach molowych od 0 do 0.85.

Jeden z podrozdziałów rozdziału 5. poświęcono zależności przerwy energetycznej warstw  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od temperatury oraz składu molowego. Doktorant krytycznie przedyskutował rozbieżności danych z różnych laboratoriów zwracając uwagę, iż mogą być one spowodowane m.in. jakością krystalograficzną próbek wynikającą z zastosowania różnych podłoży oraz różnych technik epitaksjalnych. Doktorant wyznaczył w swojej pracy rodzaje przejść energetycznych za pomocą pomiaru widm fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia badanego materiału. W dobitny sposób pokazał współwystępujące przejścia ekscytonowe oraz międzypasmowe w InAsSb.

Rozdział szósty dysertacji (9 stron, 7 rysunków, 2 tabele oraz 20 odnośników do literatury) zawiera wyniki badań supersieci typu II InAs/GaSb oraz InAs/InAsSb na podłożu GaAs. Próbki wytworzono w laboratorium MBE WAT-VIGO. Badania wykonane przez Krzysztofa Murawskiego posłużyły do określenia jakości krystalograficznej supersieci typu II InAs/GaSb oraz InAs/InAsSb na podstawie pomiarów wykonanych metodami HRXRD, fotoluminescencji oraz spektroskopii ramanowskiej. W przypadku supersieci typu II InAs/InAsSb różnica między wynikami obliczenia okresu supersieci uzyskanymi metodami HRXRD oraz spektroskopii ramanowskiej wyniosła około 11 % i mieściła się w granicy niepewności pomiarowej. Jak stwierdzono, różnica w dużej mierze wynikała z niepewności w oszacowaniach wartości energii pasm Ramana i może być zminimalizowana gdy poprawi się znajomość prędkości rozchodzenia się fali dźwiękowej w badanym materiale. W wyniku badań supersieci typu II InAs/GaSb stwierdzono, iż dodatkowe wtrącenia antymonu mogą być przyczyną braku sygnału fotoluminescencji, jednak wymaga to dalszych badań.

Rozdział siódmy rozprawy doktorskiej (10 stron, 9 rysunków, 4 tabele oraz 17 odnośników do literatury) zawiera wyniki symulacji numerycznych z wykorzystaniem programu APSYS dla struktury fotorezystora bazującego na supersieci typu II InAs/InAs<sub>0,62</sub>Sb<sub>0,38</sub>. Wyznaczona teoretycznie wartość przerwy energetycznej  $E_g = 0.119$  eV okazała się porównywalna do wielkości przerwy energetycznej oszacowanej na podstawie doświadczalnie wyznaczonych charakterystyk czułości widmowej detektora promieniowania podczerwonego w temperaturach 230 K i 300 K. Analiza przeprowadzonych symulacji numerycznych pozwoliła Autorowi stwierdzić, iż parametr bowingu zmniejsza się ze wzrostem temperatury ( $b_g = 730$  meV przy 200 K i 670 meV przy 300 K).

W rozdziale ósmym (5 stron) Doktorant przedstawił podsumowanie uzyskanych przez siebie wyników.

Oceniając pracę doktorską Krzysztofa Murawskiego należy przede wszystkim podkreślić bardzo dużą ilość zawartych w niej oryginalnych wyników doświadczalnych oraz wyników przeprowadzonych symulacji numerycznych. Przeprowadzenie badań było możliwe dzięki współpracy naukowej Doktoranta z pracownikami laboratorium WAT-VIGO. Część wyników Doktoranta została przez Autora opublikowana w cytowanym w dysertacji artykule współautorskim:

- K. Grodecki, K. Murawski, K. Michalczewski, B. Budner, P. Martyniuk, "Raman scattering of InAsSb", *AIP Advances*, 9 (2019) 025107.

Poza tym uzyskane przez niego wyniki znalazły się również w niecytowanych w dysertacji następujących pracach:

- *K. Murawski, E. Gomółka, M. Kopytko, K. Grodecki, K. Michalczewski, Ł. Kubiszyn, W. Gawron, P. Martyniuk, A. Rogalski, J. Piotrowski, „Bandgap energy determination of InAsSb epilayers grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates”, Progress in Natural Science: Materials International 29 (2019) 472-476,*
- *K. Grodecki, K. Murawski, K. Michalczewski, B. Jankiewicz, P. Martyniuk, „InAsSb mole fraction determination using Raman low energy modes”, Optical Materials Express 10 (2020) 149-154.*

Należy podkreślić, iż we współczesnej działalności naukowej praca zespołowa jest nie tylko bardzo ważna ale w wielu wypadkach jest ona wręcz nieodzowna. Nie sądzę wobec tego, iż mogłoby to stanowić zarzuty co do samodzielności realizacji pracy doktorskiej. Równocześnie należy zauważyć, iż uzyskane wyniki weszły już do szerokiego obiegu informacji naukowych o dużym znaczeniu.

Autor rozprawy wykazał się umiejętnością zastosowania różnych technik pomiarowych (HRXRD, spektroskopii fotoluminescencji i absorpcji oraz spektroskopii ramanowskiej). Stosując te metody badawcze i wyciągając wnioski na podstawie uzyskanych wyników, Doktorant potwierdził swoją tezę i zrealizował postawione w pracy cele.

Za najważniejsze rezultaty pracy mgr inż. Krzysztofa Murawskiego uważam:

- charakteryzację optyczną warstw epitaksjalnych i supersieci materiałów  $A_{III}B_V$  na podłożach GaAs, osadzanych techniką MBE, które są istotne ze względu na potencjalne wykorzystanie do konstrukcji detektorów promieniowania podczerwonego,
- zaproponowanie metody wyznaczenia składu molowego materiałów  $A_{III}B_V$  przy użyciu niskoenergetycznych pików Ramana (FLA i FTA),
- wykazanie zgodności w wyznaczeniu składu molowego materiałów  $InAs_{1-x}Sb_x$  o składzie  $x_{Sb} > 0.5$  metodą analizy widm HRXRD oraz widm ramanowskich,
- wyciągnięcie wniosku o występowania uporządkowania typu CuPt w badanych materiałach  $InAs_{1-x}Sb_x$ , co może tłumaczyć rozbieżności wyników eksperymentalnych z różnych grup badawczych,
- wskazanie, iż wyznaczenie przerwy energetycznej wymaga określenia tzw. parametru bowing na podstawie różnych technik badawczych,
- zaproponowanie metody określania przejść energetycznych w  $InAs_{1-x}Sb_x$ , bazującej na analizie widm intensywności fotoluminescencji w funkcji mocy lasera pobudzającego badaną strukturę,

- wskazanie, iż sam pomiar HRXRD nie jest wystarczający do określenia jakości krystalograficznej badanego materiału półprzewodnikowego, a co za tym idzie jego przydatności do detekcji promieniowania IR,
- zaproponowanie modelu wyznaczenia okresu supersieci, na podstawie analizy niskoenergetycznych pików widm ramanowskich, charakterystycznych dla materiałów supersieciowych,
- pokazanie, iż uzależnienie parametru *bowingu* od temperatury pozwala uzyskać dobre dopasowanie teoretycznie obliczonych i uzyskanych eksperymentalnie charakterystyk odpowiedzi widmowej dla badanej struktury.

Chciałbym aby w czasie publicznej obrony pracy Doktorant udzielił informacji na temat wpływu warstw buforowych na wnioski wynikające z przeprowadzonych badań optycznych.

Dysertacja została starannie zredagowana i zedytowana. Jej układ jest przejrzysty. Przykrym obowiązkiem recenzenta jest wytknięcie ewentualnych uchybień w recenzowanej pracy. Moje zastrzeżenia dotyczą pewnych niedociągnięć bibliograficznych.

- cytowana na str. 29 publikacja [4] występuje pod numerem [3],
- wykaz literatury na str. 33 zawiera tylko cztery pozycje, podczas gdy na str. 29 cytowana jest publikacja [5],
- w rozdziale 6 nie zacytowano pozycji [11] z wykazu podanego na stronie 76,
- niestety w rozdziale 6. nie podano szczegółów technologii wytworzenia badanych supersieci InAs/GaSb oraz InAs/InAsSb, a jako odnośnik literaturowy zacytowano pracę opisującą wytwarzania epitaksjalnych warstw InAs na podłożach GaAs.

Do drobnych błędów edytorskich zaliczam fakt, iż na str. 17 stwierdzono „co jest spowodowane wysokim ciśnieniem arsenu” zamiast: „co jest spowodowane wysokim ciśnieniem par arsenu”. Poza tym tekst na stronie 25: „dla przedziału spektralnego od 0.6–22  $\mu\text{m}$ , przy mocy wzbudzenia próbki od 0.1 do 200 mW w zakresie temperatur od 20 do 300 K” powiela informacje podawane na stronach 23 i 24.

Wymienione usterki i uchybienia nie mają w moim przekonaniu istotnego znaczenia dla całości pracy.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Murawskiego spełnia wymogi stawiane przez odpowiednią ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Wojskowej Akademii Technicznej o dopuszczenie Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

